

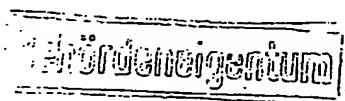
⑤ Int. Cl. 3 - Int. Cl. 2

Int. Cl. 2:

B01J 23/74

①9 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 28 50 719 A 1

①

# Offenlegungsschrift 28 50 719

②

Aktenzeichen: P 28 50 719.9

③

Anmeldetag: 23. 11. 78

④

Offenlegungstag: 10. 7. 80

⑤

Unionspriorität:

③② ③③ ③① —

⑥

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung eines gegen die Oxidation durch  
Luftsauerstoff geschützten Nickel-Katalysators

⑦

Anmelder:

Winsel, August, Prof. Dipl.-Phys. Dr., 6233 Kelkheim

⑧

Erfinder:

Czerny, Thomas, 6239 Fischbach; Döhren, Hans von, Dipl.-Chem. Dr.,  
2418 Ratzeburg; Laig-Hörstebroek, H., Dipl.-Phys. Dr., 6000 Frankfurt;  
Winsel, A. Prof. Dipl.-Phys. Dr., 6233 Kelkheim

DE 28 50 719 A 1

ORIGINAL INJECTED

2850719

Reg.-Nr. 6 FP 325-DT

Kelkheim, den 14.11.1978

EAP-Dr.Ns/sd

VARTA Batterie Aktiengesellschaft  
3000 Hannover 21, Am Leineufer 51

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines gegen die Oxidation durch Luftsauerstoff geschützten Nickel-Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß durch Chemi- und Physisorption aus einer Lösung eine Fettschicht auf die innere Oberfläche des Katalysatormaterials aufgebracht wird, die den Katalysator in mindestens 1-molekularer Lage bedeckt, jedoch das Porenvolumen nicht ganz erfüllt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine ungesättigte Lösung des Fettes in einem Lösungsmittel bei der Temperatur  $T_1$  gelöst wird, die vorzugsweise oberhalb der Schmelztemperatur des Fettes oder Fettgemisches liegt, daß in die Lösung unter Rühren der pulverförmige Katalysator eingetragen wird, daß die Suspension um  $10 - 50^\circ\text{K}$  gegenüber  $T_1$  abgekühlt wird und daß das Lösungsmittel darauf abgepumpt wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei einem Flächenbedarf von ca.  $75 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  pro Fettmolekül die Fettschicht auf der

- 2 -

ORIGINAL INSPECTED

030028/0009

Flächeneinheit der inneren Oberfläche des Katalysators gemessen nach Brunauer, Emmett und Teller (BET-Oberfläche) 10 - 20 Molekülschichten umfaßt und  $10^{-8}$  m bis  $2 \times 10^{-8}$  m dick ist.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das oxidationsgeschützte Katalysatorpulver mit einem Preßdruck von 3 bis 7 MPa zu Tabletten verpreßt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das oxidationsgeschützte Katalysatorpulver vor der Tablettierung mit dem Pulver einer Festsubstanz vermischt wird, die unterhalb der Betriebstemperatur des Reaktors, in dem der Katalysator eingesetzt wird, in den gasförmigen Zustand übergeht.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelzpunkt des zu lösenden Fettgemisches im Bereich von 50 - 60°C liegt, daß als Lösungsmittel Cyclohexan verwendet wird und daß als in Gas zerfallendes Pulver Ammoniumcarbonat oder Hirschhornsalz verwendet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das geschützte Katalysatorpulver vor dem Verpressen zu Tabletten mit dem Pulver eines Hartfettes vermischt wird.

030028/0009

VARTA Batterie Aktiengesellschaft  
3000 Hannover 21, Am Leineufer 51

Verfahren zur Herstellung eines gegen die  
Oxidation durch Luftsauerstoff geschützten  
Nickel-Katalysators

Gegenstand der Erfindung ist die Herstellung eines gegen die Oxidation durch Luftsauerstoff geschützten Nickel-Katalysators.

Pulverförmige Stoffe zeichnen sich oft durch eine sehr reaktive Oberfläche aus. Dies gilt besonders, wenn sie innerhalb der makroskopischen Körner einen mikroporösen Aufbau haben. Das gleiche gilt für poröse Körper, die aus derartigen Pulvern durch sintermetallurgische Prozesse hergestellt sind. In vielen Fällen ist man bestrebt, den reaktiven Zustand solcher porösen Pulver oder Körper zu erhalten, um sie für chemische oder elektrochemische Reaktionen zu nutzen. Dieses trifft besonders für solche Substanzen zu, die als Katalysatoren bei chemischen Prozessen verwendet werden sollen. Doch auch fein verteilte Metallpulver mit großer innerer Oberfläche sind hierbei zu erwähnen, besonders wenn man sie als negative Elektrodenmaterialien in galvanischen Zellen einsetzen will. Da die Herstellung solcher Substanzen meist in reduzierender Atmosphäre erfolgt, verbrennen sie bei Kontaktierung mit dem Luftsauerstoff oder mit anderen in der Luft vorhandenen Gaskomponenten spontan unter starker Wärmeentwicklung. Hierdurch wird die Handhabung zwischen der Herstellung und der Verwendung sehr erschwert, da sie stets unter Ausschluß von Luftsauerstoff, Feuchtigkeit oder Kohlendioxid erfolgen muß.

Besonders empfindlich in dieser Hinsicht sind die in der Fettchemie eingesetzten Hydrierungskatalysatoren. So erhält man beispielsweise katalytisch sehr aktives, feinteiliges Nickel, indem man Nickelformiat in reduzierender oder inerte Atmosphäre zersetzt. Dabei entsteht ein Nickelpulver mit großer innerer Oberfläche, das disponiblen Wasserstoff enthält und bei Zutritt von Luft unter Feuererscheinung verbrennt.

Eine zweite Art der Herstellung eines hochaktiven Nickelkatalysators besteht darin, daß man nach einem Vorschlag von RANEY eine Aluminium-Nickel-Legierung mit alkalischer Lauge behandelt und dadurch das Aluminium herauslöst. Hierbei entsteht ein außerordentlich fehlgeordnetes, wasserstoffhaltiges Nickelmetallpulver, das sogenannte Raney-Nickel, das besonders im trockenen Zustand stark pyrophor ist.

Eine dritte Art hochaktiver Katalysatoren stellt man dadurch her, daß man in einen hochporösen Trägerkörper wie Kieselgur ein basisches Nickelcarbonat imprägniert und dieses unter Wasserstoff bei ca. 400°C reduziert. Auch dieser besonders für die Fetthydrierung geeignete Katalysator ist hochgradig pyrophor und muß vor seinem katalytischen Einsatz vor dem Zutritt von Sauerstoff geschützt werden.

Wegen der großen technischen Bedeutung hochaktiver Katalysatoren hat man Verfahren entwickelt, um derartige Katalysatoren gegen den Luftsauerstoff unempfindlich zu machen und sie zwischen Herstellung und Einsatz leichter handhaben zu können, aber auch um ihnen die innewohnende Gefährlichkeit während des Versands zu nehmen.

So ist es beispielsweise bekannt, Raney-Nickel-Katalysatoren durch isotherme Oxidation mit Luftsauerstoff oder durch schonende Oxidation in flüssiger Phase mit z.B.  $H_2O_2$  zu passivieren. Bei dieser Konservierung durch eine dünne Oxidschicht bleibt der metallische Charakter des Nickels erhalten. Die Oxidoberfläche ist durch Einwirkung von Wasserstoff vor dem Einsatz als Hydrierungskatalysator wieder zu reduzieren. Nachteil dieser Methode ist eine gewisse zeitliche Verzögerung der Einstellung der Hydrierungsaktivität. Diese Methode ist auch bei den meisten anderen Metallkatalysatoren anwendbar.

Eine zweite Methode besteht darin, die Katalysatoroberfläche mit einem höherwertigen Alkohol mit hohem Siedepunkt abzudecken. Auch hierdurch erreicht man einen gewissen Schutz gegen Oxidation mit verzögertem Ansprungsverhalten.

Bei Nickelkatalysatoren aus Nickelformiat und bei Trägerkatalysatoren bettet man den Katalysator gern in Fett ein. Zu diesem Zweck wird heißes flüssiges Fett vorgelegt und der Katalysator eingerührt, ohne mit Luftsauerstoff in Berührung zu kommen. Das katalysatorhaltige

Fett wird beim Erkalten ausgewalzt und in Schuppenform gelagert. Vorteil dieses Verfahrens ist, daß der Katalysator sofort voll wirksam ist und das Einbettungsfett im Hydrierungsprodukt nicht stört. Nachteil ist, daß die mehrfache Menge Fett, bezogen auf das Gewicht des Katalysators, diesem anhaftet und beim Versand stört.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, den Nickelkatalysator in einer Weise zu konservieren, bei der er mit dem Abdeckmittel gegen den Luftsauerstoff so wenig wie möglich belastet wird und seine Hydrierungsaktivität dennoch in vollem Maße während des Transportes und Lagerns erhalten bleibt.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß durch Chemi- und Physisorption aus einer Lösung eine Fettschicht auf die innere Oberfläche des Katalysatormaterials aufgebracht wird, die den Katalysator in mindestens 1-molekularer Lage bedeckt, jedoch das Porenvolumen nicht ganz erfüllt.

Eine derartige durch Chemi- und Physisorption erzeugte Fettschicht kann den Katalysator vor der Oxidation durch Luftsauerstoff nachhaltig schützen. Dabei hat man es offenbar mit einem Vorgang zu tun, der analog der isothermen Oberflächenadsorption des Stickstoffs ist.

- 7 -

Als besonders günstig hat es sich erwiesen, wenn die Fettschicht das Porenvolumen nicht ganz erfüllt, jedoch vorzugsweise 10 - 20 Molekülschichten dick ist. Die Erzeugung einer derartigen Schicht umfaßt folgende Schritte:

Erster Schritt ist die Herstellung einer ungesättigten Lösung des Fetts oder Fettgemisches in einem Lösungsmittel bei einer Temperatur  $T_1$ , die zweckmäßigerweise oberhalb der Schmelztemperatur des Fettgemisches liegt. In diese Lösung wird der pulverförmige Katalysator unter Rühren eingetragen. Man läßt dann die Suspension um 10 bis 50°K gegenüber  $T_1$  abkühlen und pumpt schließlich das Lösungsmittel ab.

Nach der Durchführung dieser Verfahrensschritte ist das Fett auf der inneren Oberfläche des Katalysators chemi- bzw. physisorbiert; beim Verdampfen des Lösungsmittels kristallisiert das Fett auf der chemisorbierten Fettschicht als Kristallisationskeimbildner im Inneren des Katalysatorpulvers aus. Dieses hat den überraschenden Effekt, daß ein gut rieselfähiges Katalysatorpulver zurückbleibt, das in Kunststoffbeuteln abgefüllt lange Zeit lagerfähig ist und einfach in den Hydrierungsreaktor z.B. bei der Fetthydrierung eingebracht werden kann.

Zur näheren Erläuterung soll das Verfahren am konkreten Beispiel eines Nickel-Katalysators auf Kieselgur erläutert werden. Derartige Katalysatoren weisen mit

- 8 -

030028/0009

- 8 -

einer BET-Oberfläche von 120 - 160 m<sup>2</sup>/g eine große Hydrierungsaktivität auf. Zur Durchführung des Verfahrens löst man einen Harttalg mit einem Schmelzpunkt von 53 - 54°C in Cyclohexan. In diese Lösung trägt man bei etwa 50°C unter Umrühren den zu schützenden Katalysator ein. Als Anhaltspunkt mag gelten, daß man pro kg Katalysator-Fettgemisch des fertigen Katalysators etwa 600 ml C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> benötigt. Unter Rühren kühlt man die Mischung auf 28°C ab und entfernt das Cyclohexan durch Abpumpen. Der Katalysator bleibt als Pulver zurück, das man zweckmäßigerweise durch ein Sieb mit der Maschenweite 0,8 mm passiert. Dieses Katalysatorpulver ist sehr gut rieselfähig, so daß man es ohne besondere Vorkehrungen in einer Tablettenpresse mit 3 - 7 MPa Preßdruck bei 40°C zu Tabletten verarbeiten kann. Unter diesen Bedingungen enthält der konservierte Katalysator etwa 1,25 bis 1,5 kg Fett pro kg Nickelmetall.

Unter Zugrundelegung eines Flächenbedarfs des Fettmoleküls von  $75 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  umfaßt die Fettschicht etwa 15 Moleküllagen.

Der Vorteil des tablettierte Katalysators liegt darin, daß er in Beuteln verpackt beliebig lange lagerfähig ist, jedoch auch nach Anbruch der Gebinde die hohe Konzentration des Nickels in der Tablette die Oxidation gegenüber dem Pulver weiter erschwert.

Trägt man den tablettierte Katalysator in das 140°C heiße Fett eines Hydrierungsreaktors ein, so zerfällt er sehr schnell innerhalb von 10 Sekunden. Der Kata-

- 9 -

030028/0009

lysator verteilt sich homogen suspendiert im Fett und ermöglicht eine rasche Hydrierung des vorgelegten Materials.

Man kann den Zerfall der Tablette noch dadurch beschleunigen, daß man dem pulverförmigen Katalysator vor der Tablettierung eine nur gasförmige Zersetzungsprodukte bildende organische oder anorganische Substanz - einem Brausepulver vergleichbar - beigibt, die bei der Tablettierung und Lagerung des Katalysators fest ist, im heißen Fett jedoch spontan verdampft. Geeignet hierfür sind: Ammoniumcarbonat, Hirschhornsalz oder solche Mittel wie sie als Blähmittel in der Schaumstoffindustrie verwendet werden.

Zur Verbesserung der Preßeigenschaften des Katalysatorpulvers kann diesem ein Anteil Fettpulver zugemischt werden, das man z.B. durch Vermahlen von Harttalg (Schmelzpunkt 53 - 54°C) bei der Temperatur fester Kohlensäure erhält.

ORIGINAL INSPECTED

030028/0009